

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(19)



(11)

EP 1 005 853 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

07.06.2000 Patentblatt 2000/23

(51) Int. Cl. 7: A61K 7/32

(21) Anmeldenummer: 99123140.8

(22) Anmeldetag: 19.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

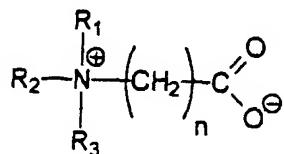
(30) Priorität: 04.12.1998 DE 19855934

(71) Anmelder:  
Beiersdorf Aktiengesellschaft  
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:  
• Wolf, Florian, Dr.  
20251 Hamburg (DE)  
• Keskin, Maike, Dr.  
22765 Hamburg (DE)

### (54) Verwendung von Betainen als Antitranspirantien

(57) Verwendung von mono- di- und/oder trimethyl-ammonio-substituierten Carbonsäuren der allgemeinen Strukturformel



als antitranspirierend wirksame Agentien, wobei  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Methylgruppen darstellen und  $n$  Werte von 1 bis 10 annimmt.

EP 1 005 853 A1

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung an sich bekannter Substanzen als antitranspirierend wirkende Agentien. Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Stoffe in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen.

[0002] Kosmetische Desodorantien dienen dazu, Körpergeruch zu beseitigen, der entsteht, wenn der an sich geruchlose frische Schweiß durch Mikroorganismen zersetzt wird. Den üblichen kosmetischen Desodorantien liegen unterschiedliche Wirkprinzipien zugrunde.

[0003] In sogenannten Antitranspirantien kann durch Adstringentien - vorwiegend Aluminiumsalze wie Aluminiumhydroxychlorid (Aluchlorhydrat) - die Bildung des Schweißes reduziert werden.

[0004] Durch die Verwendung antimikrobieller Stoffe in kosmetischen Desodorantien kann die Bakterienflora auf der Haut reduziert werden. Dabei sollten im Idealfalle nur die Geruch verursachenden Mikroorganismen wirksam reduziert werden. Der Schweißfluß selbst wird dadurch nicht beeinflußt, im Idealfalle wird nur die mikrobielle Zersetzung des Schweißes zeitweilig gestoppt.

[0005] Auch die Kombination von Adstringentien mit antimikrobiell wirksamen Stoffen in ein und derselben Zusammensetzung ist gebräuchlich.

[0006] Sollen kosmetische oder pharmazeutische Stifte bestimmte Wirkstoffe enthalten, ist denkbar, daß die übrigen Bestandteile mit den Wirkstoffen nicht kompatibel sind. Dies ist besonders häufig der Fall, wenn die Verwendung der kosmetischen Stifte als Deo-Stifte vorgesehen ist, und insbesondere als antitranspirierend wirksame Stifte. Letztere enthalten in der Regel Aluminiumchlorhydrat, welches als kräftige Lewis-Säure gerade für viele Stiftformulierungen nicht verwendbar war. Gerade desodorierende Stifte werden nämlich in der Regel aus Seifen-Glykol-Gelen gebildet, die in dem Umstande begründet liegen, daß niedere Glycole und Glycerin in Gegenwart von Natriumstearat klare, transparente Gele bilden können, welche zusätzlich Alkohol und Wasser aufnehmen können. Solche Formulierungen aber sind nicht mit Aluminiumchlorhydrat verträglich.

[0007] Aus Gründen der Verträglichkeit ist es stets zu bevorzugen, selbst bei Verwendung an sich unbedenklicher Substanzen, entsprechende Einsatzkonzentrationen solcher Wirkstoffe möglichst niedrig zu halten.

[0008] Kosmetische Desodorantien dienen dazu, Körpergeruch zu beseitigen, der entsteht, wenn der an sich geruchlose frische Schweiß durch Mikroorganismen zersetzt wird. Den üblichen kosmetischen Desodorantien liegen unterschiedliche Wirkprinzipien zugrunde.

[0009] In sogenannten Antitranspirantien kann durch Adstringentien - vorwiegend Aluminiumsalze wie Aluminiumhydroxychlorid (Aluchlorhydrat) - die Bildung des Schweißes reduziert werden.

[0010] Durch die Verwendung antimikrobieller Stoffe in kosmetischen Desodorantien kann die Bakterienflora auf der Haut reduziert werden. Dabei sollten im Idealfalle nur die Geruch verursachenden Mikroorganismen wirksam reduziert werden. Der Schweißfluß selbst wird dadurch nicht beeinflußt, im Idealfalle wird nur die mikrobielle Zersetzung des Schweißes zeitweilig gestoppt.

[0011] Auch die Kombination von Adstringentien mit antimikrobiell wirksamen Stoffen in ein und derselben Zusammensetzung ist gebräuchlich.

[0012] Bekannt und gebräuchlich sind neben den flüssigen Desodorantien auch feste Zubereitungen, beispielsweise Deo-Stifte ("Sticks"), Puder, Pudersprays, Intimreinigungsmittel usw.

[0013] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, Zubereitungen zu entwickeln, welche als Grundlage für kosmetische Desodorantien bzw. Antitranspirantien geeignet sind, und die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Weiterhin war es also eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische Grundlagen für kosmetische Desodorantien zu entwickeln, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

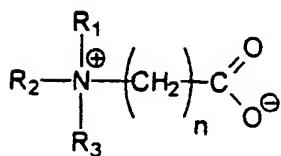
[0014] Bekannt und gebräuchlich sind neben den flüssigen Desodorantien auch feste Zubereitungen, beispielsweise Deo-Stifte ("Sticks"), Puder, Pudersprays, Intimreinigungsmittel usw.

[0015] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, Zubereitungen zu entwickeln, welche als Grundlage für kosmetische Desodorantien bzw. Antitranspirantien geeignet sind, und die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Weiterhin war es also eine Aufgabe der Erfindung, kosmetische Grundlagen für kosmetische Desodorantien zu entwickeln, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

[0016] Die US-PS 4,719,103 beschreibt einen Antitranspirantstift auf der Basis einer W/O-Emulsion, welcher einen hohen Wasseranteil enthalte, welcher sich auszeichnet durch einen Gehalt an flüchtigen Silikonkomponenten, ein festes Alkanol sowie Polyglycerinfettsäureester, beispielsweise Polyglycerylstearat, als Emulgator. Die US-PS 4,704,271 und die US-PS 4,725,431 beschreiben ähnliche Zubereitungen.

[0017] Die GB-OS 2 162 439 beschreibt paraffinhaltige Stifte, welche einen hohen Wasseranteil enthalten sollen, wobei die Emulgatoren aus der Gruppe der Metallsalze gewählt werden.

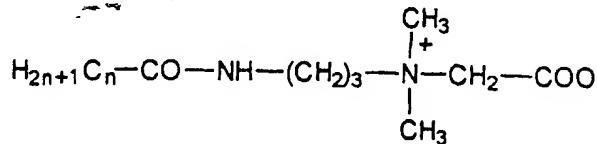
[0018] Es war nach all diesem überraschend und nicht vorhersehbar, daß die Verwendung von mono- di- und/oder trimethylammonio-substituierte Carbonsäuren der allgemein n Strukturformel



10 welche im Rahmen der vorliegenden Offenbarung kollektiv als „Betaine“ bezeichnet werden, als antitranspirierend wirkende Agentien die Nachteile des Standes der Technik beseitigt.  
 [0019] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> stellen unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Methylgruppen dar, n nimmt Werte von 1 bis 10 an.  
 [0020] Besonders bevorzugt ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung, den Grundkörper der Betaine, das eigentliche „Betain“ zu verwenden,  
 [0021] Betaine sind der Sammelname für Verbindungen mit der Atomgruppierung



20, die auch in der namensgebenden Verbindung „Betain“ (Trimethylammonioacetat) erscheint. Betain kommt in vielen Pflanzenteilen vor, ferner in Rübenzuckermelasse, in Miesmuscheln, Krabbenextrakt, Domhaimuskeln; der Name ist von latein.: beta = Rübe, Beete hergeleitet. Im Organismus dient Betain als Methylgruppenlieferant für Transmethylierungsprozesse. Es senkt den Blut-Cholesterinspiegel und normalisiert den Fettstoffwechsel. In der Natur leiten sich Betaine als quaternäre Ammonium-Verbindungen von Aminosäuren, seltener von Alkaloiden ab, wie beispielsweise  
 25 Taurin, Carnitin, Betanidin. Synthetische Betaine und analog gebaute Sulfobetaine spielen eine Rolle als Amphotenside, wobei diese im wesentlichen lineare Betaine vom Typ



35 darstellen.  
 [0022] Auch unter Arzneimitteln finden sich Betaine. Die Verwendung von Betainen in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen ist an sich bekannt, beispielsweise aus WO-97/46246, FR-2.687.313, JP 02/056 491 und dergleichen mehr. In diesen Schriften werden allerdings Betain-Tenside und spezielle Betainderivate und deren Eigenschaften offenbart, die keine Rückschlüsse auf die erfindungsgemäße Verwendung geben.  
 40 [0023] Entsprechend der erfindungsgemäßen Verwendung sind die Zubereitungen besonders vorteilhaft dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenklichen Betaine in Konzentrationen von 0,01 - 10,00 Gew.-%, bevorzugt 0,05 - 5,00 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 - 3,00 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegt oder vorliegen.  
 45 [0024] Stellen die erfindungsgemäß erhaltenen Zubereitungen Desodorantien/Antitranspirantien dar, so können zusätzlich zu den erfindungsgemäß verwendeten Betainen alle gängigen Wirkstoffe vorteilhaft genutzt werden, beispielsweise Geruchsüberdecker wie die gängigen Parfümbestandteile, Geruchsabsorber, beispielsweise die in der Patentoffenlegungsschrift DE-P 40 09 347 beschriebenen Schichtsilikate, von diesen insbesondere Montmorillonit, Kaolinit, Ilt, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hectorit, Bentonit, Smectit, ferner beispielsweise Zinksalze der Ricinolsäure.  
 50 Keimhemmende Mittel sind ebenfalls geeignet, in die erfindungsgemäß erhaltenen Zubereitungen eingearbeitet zu werden. Vorteilhafte Substanzen sind zum Beispiel 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Irgasan), 1,6-Di-(4-chlorphenylbiguanido)-hexan (Chlorhexidin), 3,4,4'-Trichlorcarbanilid, quaternäre Ammoniumverbindungen, Nelkenöl, Minzöl, Thymianöl, Triethylcitrat, Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol) sowie die in den Patentoffenlegungsschriften DE-37 40 186, DE-39 38 140, DE-42 04 321, DE-42 29 707, DE-42 29 737, DE-42 37 081, DE-43 09 372, DE-43 24 219 beschriebenen wirksamen Agenzien.  
 55 [0025] Weitere übliche Antitranspiranswirkstoffe können ebenfalls vorteilhaft in den erfindungsgemäß antitranspirierend wirksamen Zubereitungen verwendet werden, insbesondere Adstringentien, beispielsweise basische Aluminiumchloride.

[0026] Entsprechend der erfindungsgemäßen Verwendung können die kosmetischen Zubereitungen als Desodranten bzw. Antitranspirantien bezeichnet werden. Vorteilhaft können sie beispielsweise in Form von Aerosolen, also aus Aerosolbehältern, Quetschflaschen oder durch eine Pumpvorrichtung versprühbaren Präparaten vorliegen oder in Form von mittels Roll-on-Vorrichtungen auftragbaren flüssigen Zusammensetzungen, als Deo-Stifte (Deo-Sticks) und in Form von aus normalen Flaschen und Behältern auftragbaren W/O- oder O/W-Emulsionen, z.B. Crèmes oder Lotions. Weiterhin können die kosmetischen Desodorantien vorteilhaft in Form von desodorierenden bzw. antitranspirierend wirkenden Tinkturen, desodorierenden bzw. antitranspirierend wirkenden Intimreinigungsmitteln, desodorierenden bzw. antitranspirierend wirkenden Pudern oder desodorierenden bzw. antitranspirierend wirkenden Pudersprays vorliegen.

[0027] Als übliche kosmetische Trägerstoffe zur Herstellung der desodorierenden bzw. antitranspirierend wirkenden Zubereitungen gemäß der erfindungsgemäßen Verwendung können neben Wasser, Ethanol und Isopropanol, Glycerin und Propylenglykol hauptpflegende Fett- oder fettähnliche Stoffe, wie Ölsäuredodecylester, Cetylalkohol, Cetylstearylalkohol und 2-Oc-tyldodecanol, in den für solche Präparate üblichen Mengenverhältnissen eingesetzt werden sowie schleimbildende Stoffe und Verdickungsmittel, z.B. Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylcellulose, Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, daneben aber auch in kleinen Mengen cyclische Silikonöle (Polydimethylsiloxane) sowie flüssige Polymethylphenylsiloxane niedriger Viskosität.

[0028] Es ist ebenfalls vorteilhaft, den Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung übliche Antioxidantien zuzufügen. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

[0029] Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Iimidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Gystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinarverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxsäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Bili-verdin, EDTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Alanindiessigsäure, Flavonoide, Polyphenole, Catechine, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), sowie Koniferylbenzoat des Benzoäharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure Trihydroxybutyrophonen, Hamsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Seien und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

[0030] Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

[0031] Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

[0032] Sofern die kosmetische oder dermatologische Zubereitung im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Lösung oder Emulsion oder Dispersion darstellt, können als Lösungsmittel verwendet werden:

- Wasser oder wässrige Lösungen
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fetalkoholen mit Alkan-säuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethyl-ether und analoge Produkte.

[0033] Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel verwendet. Bei alkoholischen

Lösungsmitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

[0034] Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyleat, n-Butylstearat, n-Hexyl-laurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyoleat, Oleylerucat, Erucyoleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

[0035] Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

[0036] Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

[0037] Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12-15</sub>-Alkybenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

[0038] Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkybenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkybenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkybenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

[0039] Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

[0040] Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

[0041] Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfahrungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

[0042] Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

[0043] Emulsionen entsprechend der vorliegenden Erfindungen enthalten einen oder mehrere Emulgatoren, insbesondere vorteilhaft gewählt aus der Gruppe Glycerylstearat im Gemisch mit Ceteareth-20; Sorbitanstearat; Sorbitanoleat; Ceteareth-25; Ceteareth-6 im Gemisch mit Stearylalcohol; Cetylstearylalcohol im Gemisch mit PEG-40-Ricinusöl und Natriumcetylstearylulfat; Triceteareth-4 Phosphat; Glycerylstearat; Natriumcetylstearylulfat; Lecithin; Triareth-4 Phosphat; Laureth-4 Phosphat; Stearinsäure; Propylenglycolstearat SE; PEG-25-hydriertes Ricinusöl; PEG-54-hydriertes Ricinusöl; PEG-6 Caprylsäure/Caprinsäureglyceride; Sorbitanstearat; Glyceryloleat im Gemisch mit Propylenglycol; PEG-9-Stearat; Glyceryllanolat; Ceteth-2; Ceteth-20; Polysorbat 60; Lanolin; Glycerylstearat im Gemisch mit PEG-100 Stearat; Glycerylmyristat; mikrokristallines Wachs (Cera microcrystallina) im Gemisch mit Paraffinöl (Paraffinum liquidum), Ozokerit, hydriertem Ricinusöl, Glyceryl Isostearat und Polyglyceryl-3-Oleat; Glyceryllaurat; PEG-40-Sorbitanperoleat; Laureth-4; Ceteareth-3; Wollwachssäuregemische; Isostearylglycerylether; Cetylstearylalkohol im Gemisch mit Natrium Cetylstearylulfat; Wollwachsalkoholgemische; Laureth-23; Steareth-2; Glycerylstearat im Gemisch mit PEG-30 Stearat; PEG-40-Stearat; Glycol Distearat; PEG-22-Dodecyl Glycol Copolymer; Polyglyceryl-2-PEG-4 Stearat; Pentaerythritylisostearat; Polyglyceryl-3 Diisostearat; Ceteareth-20; Sorbitan Oleat im Gemisch mit Isopropylhydroxycetylether; Methylglucosesesquistearat; Steareth-10; PEG-20-Stearat; Steareth-2 im Gemisch mit PEG-8 Distearat; Steareth-21; Steareth-20; Isosteareth-20; Methylglucosidoleat; PEG-7-hydriertes Ricinusöl; Sorbitanooleat im Gemisch mit PEG-2-hydriertem Ricinusöl, Ozokerit und hydriertem Ricinusöl; Sorbitanisostearat im Gemisch mit PEG-2-hydriertem Ricinusöl, Ozokerit und hydriertem Ricinusöl; PEG-45/ Dodecylglycol-Copolymer; Methoxy-PEG-22/Dodecylglycol-Copolymer; hydrierte Cocosfettsäureglyceride; Polyglyceryl-4-Isostearat; PEG-40-Sorbitanperoleat; PEG-40-Sorbitanperisostearat; PEG-20-Glycerylstearat; PEG-20-Glycerylstearat; PEG-8-Bienenwachs; Laurylmethiconcopolyol; Cetyltrimethiconcopolyol; Polyglyceryl-2-laurat; Isostearyldiglycerylsuccinat; Stearamidopropyl-PG-dimoniumchloridphosphat; PEG-7-hydriertes Ricinusöl; Glycerylstearat, Ceteth-20; Triethylcitrat; PEG-

20-Methylglucosatesesquistearat; Ceteareth-12; Paraffinöl (Paraffinum liquidum); Glycerylstearatcitrat; Cetylphosphat; Sorbitansesquioleat; Acrylat/C<sub>10-30</sub>-Alkylacrylat-Crosspolymer; Sorbitanisostearat; Methylglucosatesesquistearat; Tricesteareth-4-Phosphat; Trilaureth-4-Phosphat; Polyglycerylmethylglucoseditearat; Poloxamer 101; Kaliumcetylphosphat; Isosteareth-10; Polyglyceryl-2-sesquioleat; Ceteth-10; Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearat; Oleth-20; Isoceteth-20; Glycerylisostearat; Polyglyceryl-3-Diisostearat; Glycerylstearat im Gemisch mit Ceteareth-20, Ceteareth-12, Cetylstearylalcohol und Cetylpalmitat; Cetylstearylalcohol im Gemisch mit PEG-20 Stearat; Glycerylstearat; PEG-30-Stearat.

[0044] Erfindungsgemäß verwendete Gele enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser bzw. ein vorstehend genanntes Öl in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.

[0045] Feste Stifte enthalten z.B. natürliche oder synthetische Wachse, Fettalkohole oder Fettsäureester.

[0046] Übliche Grundstoffe, welche für die Verwendung als kosmetische Stifte im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind flüssige Öle (z.B. Paraffinöle, Ricinusöl, Isopropylmyristat), halbfeste Bestandteile (z.B. Vaseline, Lanolin), feste Bestandteile (z.B. Bienenwachs, Ceresin und Mikrokristalline Wachse bzw. Ozokerit) sowie hochschmelzende Wachse (z.B. Carnaubawachs, Candelillawachs)

[0047] Als Treibmittel für aus Aerosolbehältern versprühbare kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die üblichen bekannten leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Isobutan) geeignet, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

[0048] Natürlich weiß der Fachmann, daß es an sich nichttoxische Treibgase gibt, die grundsätzlich für die Verwirklichung der vorliegenden Erfindung in Form von Aerosolpräparaten geeignet wären, auf die aber dennoch wegen bedenklicher Wirkung auf die Umwelt oder sonstiger Begleitumstände verzichtet werden sollte, insbesondere Fluorkohlenwasserstoffe und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW).

[0049] Kosmetische Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können auch als Gele vorliegen, die neben einem wirksamen Gehalt am erfindungsgemäßen Wirkstoff und dafür üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, noch organische Verdickungsmittel, z.B. Gummiarabikum, Xanthangummi, Natriumalginat, Cellulose-Derivate, vorzugsweise Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder anorganische Verdickungsmittel, z. B. Aluminiumsilikate wie beispielsweise Bentonite, oder ein Gemisch aus Polyethylenglykol und Polyethylenglykolstearat oder -distearat, enthalten. Das Verdickungsmittel ist in dem Gel z.B. in einer Menge zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, enthalten.

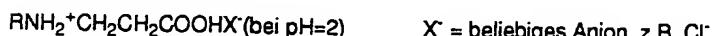
[0050] Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung können sich auch durch einen Gehalt an Tensiden auszeichnen.

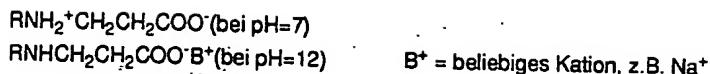
[0051] Tenside sind amphiphile Stoffe, die organische, unpolare Substanzen in Wasser lösen können. Sie sorgen, bedingt durch ihren spezifischen Molekülaufbau mit mindestens einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil, für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, die Benetzung der Haut, die Erleichterung der Schmutz entfernung und -lösung, ein leichtes Abspülen und - je nach Wunsch - für Schaumregulierung.

[0052] Bei den hydrophilen Anteilen eines Tensidmoleküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen, beispielsweise  $-COO^-$ ,  $-OSO_3^{2-}$ ,  $-SO_3^-$ , während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Tenside werden im allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils klassifiziert. Hierbei können vier Gruppen unterschieden werden:

- anionische Tenside,
- kationische Tenside,
- amphotere Tenside und
- nichtionische Tenside.

[0053] Anionische Tenside weisen als funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen auf. In wäßriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu negativ geladene organische Ionen. Kationische Tenside sind beinahe ausschließlich durch das Vorhandensein einer quarternären Ammoniumgruppe gekennzeichnet. In wäßriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu positiv geladene organische Ionen. Amphotere Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und verhalten sich demnach in wäßriger Lösung je nach pH-Wert wie anionische oder kationische Tenside. Im stark sauren Milieu besitzen sie eine positive und im alkalischen Milieu eine negative Ladung. Im neutralen pH-Bereich hingegen sind sie zwitterionisch, wie das folgende Beispiel verdeutlichen soll:





5 [0054] Typisch für nicht-ionische Tenside sind Polyether-Ketten. Nicht-ionische Tenside bilden in wässrigem Medium keine Ionen.

#### A. Anionische Tenside

10 [0055]

Vorteilhaft zu verwendende anionische Tenside sind

15 Acylaminosäuren (und deren Salze), wie

1. Acylglutamate, beispielsweise Natriumacylglutamat, Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Caprylic/Capric Glutamat,
2. Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl-hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoylhydrolysiertes Soja Protein und Natrium-/ Kalium Cocoyl-hydrolysiertes Kollagen,
3. Sarcosinate, beispielsweise Myristoyl Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natriumlauroylsarcosinat und Natriumcocoylsarkosinat,
4. Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyltaurat,
5. AcylLactylate, lauroyllactylat, Caproyllactylat
6. Alaninate

25 Carbonsäuren und Derivate, wie

1. Carbonsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiumalkanolat und Zinkundecylnat,
2. Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoyllactylat, Laureth-6 Citrat und Natrium PEG-4 Lauramidcarboxylat,
3. Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaurth-13 Carboxylat und Natrium PEG-6 Cocamide Carboxylat,

35 Phosphorsäureester und Salze, wie beispielsweise DEA-Oleth-10-Phosphat und Dilaurth-4 Phosphat,

Sulfonsäuren und Salze, wie

1. Acyl-isethionate, z.B. Natrium-/ Ammoniumcocoyle-isethionate,
2. Alkylarylsulfonate,
3. Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcoco-monoglyceridsulfat, Natrium C<sub>12-14</sub> Olefinsulfonat, Natriumlaurylsulfoacetat und Magnesium PEG-3 Cocamidsulfat,
4. Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaurethsulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido MEA-Sulfosuccinat

45 sowie

Schwefelsäureester, wie

1. Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPA-Laurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C<sub>12-13</sub> Parethsulfat,
2. Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA- Laurylsulfat.

#### B. Kationische Tenside

55 Vorteilhaft zu verwendende kationische Tenside sind

1. Alkylamine,
2. Alkylimidazole,

5                   3. Ethoxylierte Amine und  
 4. Quaternäre Tenside.  
 5. Esterquats

10                  Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl- oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Dies führt, unabhängig vom pH Wert, zu einer positiven Ladung. Vorteilhaft sind, Alkylbetain, Alkylamido-propylbetain und Alkyl-amidopropylhydroxysulfain. Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Tenside können ferner bevorzugt gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzylidimethylstearylammmoniumchlorid, ferner Alkyltrialkylammoniumsalze, beispielsweise beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkylidimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamidethyltrimethylammoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkylidimethylaminoxide oder Alkylaminoethylidimethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

15                  C. Amphotere Tenside

20                  Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind

25                  1. Acyl-dialkylethylenediamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiacetat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiacetat und Natriumacylamphopropionat,  
 2. N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

30                  D. Nicht-ionische Tenside

35                  Vorteilhaft zu verwendende nicht-ionische Tenside sind

40                  1. Alkohole,  
 2. Alkanolamide, wie Cocamide MEA/ DEA/ MIPA,  
 3. Aminoxide, wie Cocoamidopropylaminoxid,  
 4. Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen,  
 5. Ether, beispielsweise ethoxylierte/propoxylierte Alkohole, ethoxylierte/ propoxylierte Ester, ethoxylierte/ propoxylierte Glycerinester, ethoxylierte/ propoxylierte Cholesterine, ethoxylierte/ propoxylierte Triglycerester, ethoxyliertes propoxyliertes Lanolin, ethoxylierte/ propoxylierte Polysiloxane, propoxylierte POE-Ether und Alkylpolyglycoside wie Laurylglucosid, Decylglycosid und Cocoglycosid.  
 6. Sucroseester, -Ether  
 7. Polyglycerinester, Diglycerinester, Monoglycerinester  
 8. Methylglucosester, Ester von Hydroxsäuren

45                  Vorteilhaft ist ferner die Verwendung einer Kombination von anionischen und/oder amphoteren Tensiden mit einem oder mehreren nicht-ionischen Tensiden.

50                  [0056] Es folgen vorteilhafte Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung.

55                  

Beispiel 1	
W/O-Crème	Gew.-%
Paraffinöl	10,00
Ozokerit	4,00
Vaseline	4,00

EP 1 005 853 A1

(fortgesetzt)

Beispiel 1	
W/O-Crème	Gew.-%
pflanzliches Öl	10,00
Wollwachsalkohol	2,00
Aluminiumstearat	0,40
Betaín	2,50
Parfum, Konservierungsstoffe	q.s.
Wasser, VES	ad 100,00

5

10

15

20

25

30

35

40

Beispiel 2	
O/W-Crème	Gew.-%
Pflanzliches Öl	10,00
Cetylalkohol	2,00
Glycerinmonostearat	1,50
PEG-30-Glycerylstearat	2,00
Glycerin	3,00
Isopropylpalmitat	5,00
Carbopol 980 (neutralisiert)	0,30
Betanidin	1,50
Parfum, Konservierungsstoffe	q.s.
Wasser, VES	ad 100,00

45

50

55

Beispiel 3	
Salbe	Gew.-%
Vaseline	36,00
Ceresin	10,00
Zinkoxid	4,00
Pflanzliches Öl	20,00
Betaín	1,50
Parfum, Konservierungsstoffe	q.s.
Paraffinöl	ad 100,00

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Beispiel 4	
Fußcrème	Gew.-%
Soluan 5	2,00
Methylsalicylat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	10,00
Stearinsäure	5,00
Cetylalkohol	1,00
Glycerin	2,00
Dimethicon	1,00
Carbopol 984	0,50
Triethanolamin	1,50
Betaín	5,00
Parfum, Konservierungsstoffe	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 5	
Pumpsspray	Gew.-%
PEG-40-Hydriertes Rizinusöl	2,00
Glycerin	1,00
Betaín	0,50
Parfum, Konservierungsstoffe	q.s.
Wasser	ad 100,00

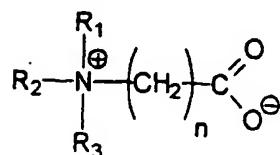
Beispiel 6	
Roll-on-Emulsion	Gew.-%
Tricetearethphosphat	0,30
Octyldodecanol	2,00
C <sub>12-15</sub> -Alkylbenzoat	2,00
C <sub>10-30</sub> -Alkylacrylat	0,15
Betanidin	0,30
Parfum, Konservierungsstoffe	q.s.
Wasser	ad 100,00

## Patentansprüche

1. Verwendung von mono- di- und/oder trimethylammonio-substituierten Carbonsäuren der allgemeinen Strukturformel

5

10



als antitranspirierend wirksame Agentien, wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Methylgruppen darstellen und n Werte von 1 bis 10 annimmt.

15

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als mono- di- und/oder trimethylammonio-substituierten Carbonsäure das eigentliche Betain eingesetzt wird.

20

3. Verwendung nach Anspruch 1 in Zubereitungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das oder die kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenklichen Betaine in Konzentrationen von 0,01 - 10,00 Gew.-%, bevorzugt 0,05 - 5,00 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 - 3,00 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegt oder vorliegen.

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE												
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)									
A,D	WO 97 46246 A (TOMIFARM) 11. Dezember 1997 (1997-12-11) * das ganze Dokument *	1-3	A61K7/32									
A	DE 27 47 355 A (MICHAELS) 26. April 1979 (1979-04-26) * das ganze Dokument *	1-3										
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 6, 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 47140k, XP002133476 * Zusammenfassung * & COSMET. TOILETRIES, Bd. 94, Nr. 8, 1979, Seiten 13-14,	1-3										
A	FR 2 303 536 A (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 8. Oktober 1976-(1976-10-08) * das ganze Dokument *	1-3										
A	DE 19 32 645 A (ETABLISSEMENTS CLIN-BYLA) 8. Januar 1970 (1970-01-08) * das ganze Dokument *	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.) A61K									
A	DE 19 50 643 A (MANZKE) 15. April 1971 (1971-04-15) * das ganze Dokument *	1-3										
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenart <b>DEN HAAG</b></td> <td>Abschlußdatum der Recherche <b>20. März 2000</b></td> <td>Prüfer <b>Fischer, J.P.</b></td> </tr> <tr> <td colspan="3"> <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>            X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet            Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie            A : technologischer Hintergrund            O : nichttechnische Offenbarung            P : Zwischenliteratur         </td> </tr> <tr> <td colspan="3">           T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze            E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist            D : in der Anmeldung angeführtes Dokument            L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument            &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übernehmendes Dokument         </td> </tr> </table>				Recherchenart <b>DEN HAAG</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>20. März 2000</b>	Prüfer <b>Fischer, J.P.</b>	<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur			T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übernehmendes Dokument		
Recherchenart <b>DEN HAAG</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>20. März 2000</b>	Prüfer <b>Fischer, J.P.</b>										
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur												
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übernehmendes Dokument												

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 3140

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

20-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9746246	A	11-12-1997		DE 19622708 A DE 19648232 A AU 3170997 A BR 9709539 A CA 2257559 A DE 19780509 D EP 0914138 A		11-12-1997 23-07-1998 05-01-1998 10-08-1999 11-12-1997 05-08-1999 12-05-1999
DE 2747355	A	26-04-1979		KEINE		
FR 2303536	A	08-10-1976		BE 839402 A CH 594604 A DE 2610225 A DK 102276 A ES 445961 A GB 1479132 A JP 51113829 A LU 74518 A NL 7602210 A US 4058597 A		10-09-1976 13-01-1978 23-09-1976 12-09-1976 16-08-1977 06-07-1977 07-10-1976 11-01-1977 14-09-1976 15-11-1977
DE 1932645	A	08-01-1970		BE 734541 A FR 7467 M FR 1584010 A GB 1247804 A US 3660296 A		15-12-1969 24-11-1969 12-12-1969 29-09-1971 02-05-1972
DE 1950643	A	15-04-1971		KEINE		